

Warszawa, 10.08.2022

Autor rozprawy doktorskiej: mgr inż. Jan Nawrocki

Promotor: prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

Temat rozprawy doktorskiej: **Kompleksy metali przejściowych z ligandami karboksylanowymi i karboksyamidowymi jako prekursorzy materiałów funkcjonalnych**

Streszczenie

Tematyka prezentowanej rozprawy doktorskiej obejmowała projektowanie molekularnych homo- i heterordzeniowych kompleksów metali oraz ich wykorzystanie jako prekursorów do wytwarzania hybrydowych materiałów nieorganiczno-organicznych typu MOF, w tym opracowanie metody wytwarzania materiału MOF z jednoczesną enkapsulacją bioaktywnych cząsteczek. Integralną częścią pracy było określenie budowy i zbadanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych kompleksów i materiałów.

W pierwszej części rozprawy przeprowadzono badania nad rozszerzeniem metody **SMART** (ang. **SBU-based Mechanochemical Approach for pRecursors Transformation**) do otrzymywania materiałów MOF opartych na jednostce budulcowej typu $Zn_4O(-COO)_6$, z wykorzystaniem kompleksu oksocynkowego $Zn_4O(HNOCPH)_6$ jako prekursora. W wyniku otrzymano i scharakteryzowano szereg materiałów MOF opartych na ligandach dikarboksylanowych (IRMOF-3, IRMOF-9/10) oraz trikarboksylanowym (MOF-177). Opisana uniwersalność metody SMART pozwala również sądzić, że ta metoda znajdzie szerokie zastosowanie w konstruowaniu materiałów MOF dla wielu innych układów reakcyjnych złożonych z odpowiednio zaprojektowanych molekularnych prekursorów metalicznych i organicznych łączników.

Drugą część rozprawy poświęcono opracowaniu bezrozpuszczalnikowej mechanochemicznej syntezy materiału HKUST-1 z enkapsulowanym w porach ibuprofenem (IBU@HKUST-1). W tym przypadku prekursor $[Cu_2(IBU)_4] \cdot 2DMF$ działał zarówno jako wstępnie zaprojektowany węzeł metaliczny materiału MOF, jak i donor cząsteczki leku (ibuprofenu) uwalniającej się w trakcie reakcji. Istotną obserwacją jest, że cząsteczki DMF skoordynowane do centrów metalicznych prekursora pozwoliły przeprowadzić reakcję w cieple stałym z użyciem cieczy wspomagającej, czyli niejako połączyć metodę neat grinding z metodą

LAG. Badania otworzyły nowe ścieżki w syntezie materiałów porowatych MOF z enkapsulowanymi w porach substancjami aktywnymi posiadającymi grupy karboksylowe.

Ostatnia, trzecia część opisuje wykorzystanie kontrolowanej hydrolizy karboksylanów etylocynkowych w obecności benzoesanów metali przejściowych w procesach otrzymywania nowych kompleksów heterometalicznych o złożonych rdzeniach. Otrzymano dwa nowe klastery o wysokim stopniu nuklearności zbudowane z podjednostek typu $\{M_4(\mu_4-O)\}$: $Zn_{5,6}Co_{7,4}(\mu_4-O)_4(O_2CPh)_{18}$ oraz $Zn_{5,8}Fe_{4,2}(\mu_4-O)_4(\mu_2-Cl)_2(O_2CPh)_{12}(THF)_2$. Ponadto, otrzymano klaster hydroksylowy $Zn_{3,6}Co_{2,4}(\mu_3-OH)_2(O_2CPh)_{10}(THF)_4$ oraz dwa proste, homometaliczne benzoesany $Ni_3(O_2CPh)_6(THF)_4$ i $Cr_2(O_2CPh)_2(THF)_2$. Na podstawie niedawnych doniesień literaturowych można przypuszczać, że otrzymane w tej części pracy heterometaliczne kompleksy mogą stanowić użyteczne prekursory w syntezie materiałów typu MOF o rdzeniach nieklasycznych, których do tej pory nie otrzymano używając standardowych metod syntetycznych.